

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 5/00, 101/00 // (C08L 5/00, 3:00)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/02600</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1999 (21.01.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03960</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juni 1998 (29.06.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 29 273.9 9. Juli 1997 (09.07.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH- LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BENGES, Holger [DE/DE]; Bindingstrasse 3, D-60598 Frankfurt am Main (DE). GRANDE, Jürgen [DE/DE]; Am Hübenbusch 36, D-65812 Bad Soden (DE). BÖHM, Gitte [DE/DE]; Im Burgfeld 243, D-60439 Frankfurt am Main (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, NO, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: THERMOPLASTIC MIXTURE CONTAINING 1,4-α-D-POLYGLUCANE, METHOD FOR MAKING THE SAME AND USE THEREOF</p> <p>(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE MISCHUNG AUF 1,4-α-D-POLYGLUCANBASIS, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to a biopolymer-containing thermoplastic mixture which is obtained by preparing and mixing: (A) 100 parts by weight of a 1,4-α-D-polyglucane produced by a bio-catalytic method; (B) up to 400 parts by weight of a polymeric material other than (A) and capable of undergoing a thermoplastic process; (C) an amount of water sufficient for plastifying the mixture; (D) at least one plasticizer in amount ranging from 10 parts by weight to the half the summed parts by weight of (A) and (B); and (E) optional other common additives in an amount not exceeding ((A) + (B)) parts by weight. The water content of constituents (A) and (B) is reduced to 0 using computer techniques and plastification is carried out by using both thermal and mechanical energy. This invention also relates to the use of this mixture in the production of moulded articles and substantially bio-degrading films as well as to a method for preparing said mixture.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Mischung auf Basis von Biopolymeren erhältlich durch Bereitstellen und Mischen von (A) 100 Gewichtsteilen eines biokatalytisch erzeugten 1,4-α-D-Polyglucans, (B) bis zu 400 Gewichtsteilen eines thermoplastisch verarbeitbaren von (A) verschiedenen polymeren Materials, (C) Wasser in einer Menge, die ausreicht zur Plastifizierung der Mischung, (D) mindestens einem Weichmacher in einer Menge von 10 Gewichtsteilen bis zur Hälfte der Summe der Gewichtsteile (A) und (B), und (E) gegebenenfalls bis zu ((A) + (B)) Gewichtsteilen weiterer üblicher Zusätze, wobei der Wassergehalt der Komponenten (A) und (B) rechnerisch auf Null korrigiert wurde, wobei die Plastifizierung unter Einbringung von thermischer und mechanischer Energie erfolgt, Verwendung der Mischung zur Herstellung von im wesentlichen biologisch abbaubaren Formkörpern und Folien sowie Verfahren zur Herstellung der Mischung.</p>		
<p>Attorney Docket No.: 11390-009 Serial No.: 09/980,727 Reference: B02</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

- 5 Thermoplastische Mischung auf 1,4- α -D-Polyglucanbasis, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung

Die Erfindung bezieht sich auf thermoplastische Mischungen auf 1,4- α -D-Polyglucanbasis, die Herstellung solcher Mischungen sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Herstellung von biologisch abbaubaren Formkörpern, wie Formteilen oder Folien. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf derartige thermoplastische Mischungen, wobei das eingesetzte 1,4- α -D-Polyglucan biokatalytisch erzeugt worden ist.

15 In den letzten Jahren hat der Einsatz von Werkstoffen auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen aufgrund verschiedener Vorteile zunehmend an Bedeutung und Umfang gewonnen. Solche Biopolymere, wie z.B. Stärke oder Protein etc., sind im Gegensatz zu den Polymeren auf Erdölbasis, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol etc., biologisch abbaubar. Zudem sind Biopolymere ohne Beschränkung erhältlich, wohingegen Polymere auf Erdölbasis aufgrund der begrenzten Erdölvorkommen nur im endlichen Umfang zur Verfügung stehen.

Oftmals fallen Biopolymere als Neben- bzw. Abfallprodukte bei der Erzeugung von anderen Produkten an, z.B. im pflanzlichen Bereich als Gerüststoffe bei Pflanzen und der Gewinnung von Nahrungsmitteln.

Des weiteren sind Biopolymere CO₂ neutral, d.h. es entstehen bei ihrem Abbau keine schädlichen Nebenprodukte, die zum Treibhauseffekt beitragen.

30 Im Zuge des vermehrten Einsatzes von Biopolymeren, insbesondere Stärke, als natürliche und damit physiologisch verträgliche und abbaubare Werkstoffe für vielfältigste Anwendungsbereiche, wurden Verfahren entwickelt, die es ermöglichen, Stärke mittels der bekannten Kunststoffverarbeitungstechniken zu verarbeiten wie z.B. Spritzguß und Extrusion.

So beschreiben z.B. die EP 0 599 535, WO90/05161 und WO92/04408 Verfahren zur Herstellung von thermoplastischer Stärke aus nativer, d.h. natürlich vorkommender Stärke und deren Derivaten unter Zusatz von Wasser, Weichmachern und ggf. weiterer Additive unter Einwirkung von Wärme und mechanischer Energie sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

Unter anderem ist die Verwendung von thermoplastischer Stärke zur Herstellung von Wursthüllen (EP 0 709 030) und Hüllen für die Verarbeitung von Fleisch (USP 2,729,565) bekannt. Auch hier wird native Stärke eingesetzt.

10

Trotz dieser erheblichen Vorteile der Biopolymere gegenüber den herkömmlichen synthetischen Polymeren konnte sich ihre Anwendung dennoch nicht uneingeschränkt durchsetzen. Ein wesentlicher Grund dafür ist, daß Biopolymere wie alle natürlich vorkommenden Substanzen erhebliche Schwankungen in Aufbau und Struktur aufweisen und daher die erforderliche Reproduzierbarkeit und damit gleichbleibende Produktqualität nicht gewährleistet ist.

15

So weist Stärke als einer der vielversprechenden Vertreter der nachwachsenden Rohstoffe, einen ausgesprochen inhomogenen Aufbau und Zusammensetzung auf. Je nach Herkunft (natürlichen Ursprung) der Stärke schwankt ihr Gehalt an ihren Bestandteilen Amylose und Amylopektin beträchtlich.

20

Zudem können die Amylose, ein lineares, 1,4 verknüpftes Poly- α -D-Glucan, die ein Molekulargewicht von etwa 50.000 - 150.000 Dalton hat, und Amylopektin, ein hochverzweigtes 1,4- und 1,6-verknüpftes Polyglucan, das ein Molekulargewicht von etwa 300.000 - 2.000.000 Dalton hat, breite Molekulargewichtsverteilungen aufweisen.

25

Die Übergänge von hochverzweigt zu linear sind fließend und daher kann eine Pflanze ein breites Spektrum unterschiedlich verzweigter Stärke aufweisen, was eine scharfe Abgrenzung nahezu unmöglich macht.

30

Je nach pflanzlicher Herkunft schwankt das Verhältnis von Amylose zu Amylopektin. Beispielsweise enthält Stärke aus Kartoffeln 20 Gew.-% Amylose und ca. 80 Gew.-% Amylopektin, wohingegen Stärke aus Mais ca. 50 Gew.-% Amylose und 50 Gew.-% Amylopektin aufweist. Darüber hinaus schwankt das Verhältnis innerhalb einer
5 Pflanze je nach Bodenbeschaffenheit, Düngeraufnahme, saisonaler klimatischer Unterschiede etc..

Neben dieser ausgeprägten strukturellen Uneinheitlichkeit, die sich wie beschrieben in breiten Molekulargewichtsverteilungen oder Mischungen aus Polymeren unter-
10 schiedlicher räumlicher Anordnung ausdrücken kann, enthalten Biopolymere weitere Bestandteile wie niedermolekulare Verbindungen, z.B. Fette und Öle, die nur schwer von den Biopolymeren abtrennbar sind und sich bei der weiteren Verarbeitung nachteilig auswirken.

15 Es wurde daher versucht Biopolymere, z.B. Polysaccharide und Stärken, fermentativ unter Verwendung von Mikroorganismen herzustellen (WO95/31553). Die so erhaltenen Biopolymere weisen jedoch ebenfalls eine breite Molekulargewichtsstreuung auf und können nicht definiert reproduziert werden.

20 Zudem werden die Biopolymere nach diesem Verfahren im Gemisch mit den verwendeten Mikroorganismen bzw. deren Reste sowie den Resten des für die Fermentation erforderlichen Nährmediums erhalten. Die Abtrennung, insbesondere wenn das Produkt intrazellulär anfällt und der Mikroorganismus erst aufgeschlossen werden muß, ist sehr aufwendig, wobei zum Teil Verunreinigungen nicht vollständig
25 eliminiert werden können.

Zudem lassen sich auf fermentative Weise nur begrenzte Mengen Biopolymer herstellen, wofür u.a. eine sehr geringe Raum-Zeit-Ausbeute verantwortlich ist.

30 Es wurden auch Versuche unternommen, Stärken oder andere Biopolymere zu optimieren, indem die Pflanzen aus denen die Biopolymere gewonnen werden, gentech-

nisch modifiziert werden. So beschreibt z.B. WO94/03049 die Herstellung und Verwendung von einer hochamylosehaltigen Stärke, die aus gentechnisch verändertem Mais gewonnen werden kann. Dessen ungeachtet verbleiben die beschriebenen Nachteile hinsichtlich der Einheitlichkeit der natürlichen Polymere sowie hinsichtlich der Verunreinigungen mit anderen natürlichen Komponenten.

Von der Polymerverarbeitung nach herkömmlichen Kunststoffverarbeitungstechniken ist jedoch bekannt, daß Reproduzierbarkeit und Qualität maßgeblich von der Einheitlichkeit und Reinheit der Ausgangsstoffe abhängt. Zur Gewährleistung von Produkten hoher Qualität müssen diese Ausgangsstoffe klar definierbar und charakterisierbar sein.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine thermoplastische Mischung auf Basis von Biopolymeren zur Verfügung zu stellen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweist und mit der reproduzierbar Formkörper mit gleichbleibender Qualität hergestellt werden können.

Insbesondere sollen die so herstellbaren Formkörper verbesserte Eigenschaften, wie ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und gute Barriereigenschaften gegenüber Gasen und Flüssigkeiten aufweisen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Mischung mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

Durch die Bereitstellung einer thermoplastischen Mischung erhältlich durch Mischen von 100 Gewichtsteilen eines biokatalytisch erzeugten 1,4- α -Polyglucans (A), bis zu 400 Gewichtsteilen eines thermoplastisch verarbeitbaren, von (A) verschiedenen polymeren Materials (B), wobei der Wassergehalt von (A) und (B) rechnerisch auf null Prozent korrigiert ist, Wasser (C) in einer zur Plastifizierung ausreichenden Menge, mindestens einen Weichmacher (D) in einer Menge im Bereich von 10 Gewichts-

teilen bis zur Hälfte der Summe der Gewichtsteile (A) und (B), und gegebenenfalls bis zu (A)+(B) Gewichtsteilen weiterer üblicher Zusätze, gelingt es in nicht ohne weiteres absehbarer Weise eine thermoplastisch verarbeitbare Mischung auf Basis von Biopolymeren zu schaffen, die über eine ausgezeichnete thermoplastische Verarbeitbarkeit verfügt, reproduzierbar und in gleichbleibender Qualität erhältlich ist und damit zu Formteilen mit ebenfalls gleichbleibender Qualität verarbeitet werden kann.

Aufgabe der Erfindung war auch ein Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Mischung für Extrudate oder Granulate sowie die Verwendung der thermoplastischen Mischung.

Das erfindungsgemäß als Komponente (A) eingesetzte 1,4- α -D-Polyglucan wird biokatalytisch erzeugt.

1,4- α -Polyglucan ist wie Amylose aus 1,4- α -glykosidisch verknüpften Glucoseeinheiten aufgebaut und linear.

Im Gegensatz zur Amylose, die auch im höhermolekularen Zustand sehr gut wasserlöslich ist, ist entsprechendes biokatalytisch erzeugtes 1,4- α -D-Polyglucan in Wasser unlöslich.

Anders als Stärke bzw. Amylose aus nativer Stärke, die je nach Pflanzensorte, Herkunftsort, Anbaubedingungen etc. in sehr unterschiedlicher Qualität anfallen, ist biokatalytisch erzeugtes 1,4- α -Polyglucan von gleichbleibender, einheitlicher Qualität.

Ein weiterer Vorteil gegenüber nativer Stärke ist, daß biokatalytisch hergestelltes 1,4- α -Polyglucan anders als Stärke nicht in Form von Körnern anfällt, die einen gleichmäßigen Aufschluß bei der thermoplastischen Verarbeitung erschweren bzw. bei ungenügendem Aufschluß zu Produkten niedriger Qualität führen können.

Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit in Wasser ist 1,4- α -Polyglucan ein idealer natürlicher Werkstoff für Anwendungen, in denen die Quellbarkeit oder die Wasseraufnahme kritische Parameter darstellen, z.B. bei Lebensmittelverpackungen.

5 Zusammenfassend ist festzustellen, daß biotechnisch erzeugtes 1,4- α -Polyglucan im Gegensatz zu Stärke in homogener Qualität anfällt, besser verarbeitbar ist und damit zu Produkten hoher und gleichbleibender Güte führt.

10 Durch Biokatalyse, auch Biotransformation genannt, hergestelltes 1,4- α -D-Polyglucan bedeutet im Rahmen der Erfindung, daß das 1,4- α -D-Polyglucan durch katalytische Reaktion von monomeren Grundbausteinen wie oligomeren Sacchariden, z.B. von Mono- und Disacchariden, hergestellt wird, indem ein sogenannter Biokatalysator, üblicherweise ein Enzym, unter geeigneten Bedingungen verwendet wird.

15 Durch biokatalytische Verfahren gewonnenes Polyglucan zeichnet sich durch eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung aus.

Ein Maß für die Molekulargewichtsverteilung ist die Uneinheitlichkeit U mit $U = (M_w/M_n) - 1$, wobei M_w/M_n auch als Polydispersität bezeichnet wird.

20

Liegen in einem Polymer nur Polymerketten mit einheitlicher Länge vor, so sind M_w und M_n identisch und M_w/M_n ist 1. Für die Uneinheitlichkeit U ergibt sich in diesem Fall ein Wert von 0. D.h. je weiter sich der Wert für U von Null entfernt, desto uneinheitlicher ist das Polymer.

25

Die erfindungsgemäß verwendeten 1,4- α -D-Polyglucane weisen üblicherweise einen Wert U von etwa 0,1 - 2,0, vorzugsweise etwa 0,2 - 1 und besonders bevorzugt von etwa 0,2 - 0,8 auf. Dies entspricht Polydispersitäten von etwa 1,1 - 3,0, 1,2 - 2 und 1,2 - 1,8.

30

Im Vergleich dazu werden bei radikalischer Polymerisation Polydispersitäten im Be-

reich von 2 - 10, bei der sogenannten lebenden anionischen Polymerisation von 1,1 - 1,8 und bei Polykondensation von 2 - 10 erhalten.

5 Die erfindungsgemäß verwendeten 1,4- α -D-Polyglucane zeigen somit Molekulargewichtsverteilungen, die mit denen von synthetisch erzeugten Polymeren vergleichbar sind.

10 Des weiteren können je nach Bedarf Polyglucane mit unterschiedlichen Molekulargewichten in definierter Weise hergestellt werden, die zudem keine Verzweigungen und Vernetzungen aufweisen und einheitlich linear sind.

Verunreinigungen wie Öle oder Fette sowie Reste von Mikroorganismen etc., wie sie bei nativer Stärke oder fermentativer Bildung unvermeidlich anfallen, sind aufgrund der Reaktionsbedingungen ausgeschlossen.

15

Für die Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Polyglucans kann prinzipiell jedes Enzym verwendet werden, das aus geeigneten Grundbausteinen 1,4- α -Polyglucan bildet. Geeignet sind z.B. Glykosyltransferasen wie Amylosucrasen und Phosphorylasen.

20

Ein Verfahren zur biokatalytischen Herstellung von 1,4- α -Polyglucan ist z.B. in der WO95/31553 beschrieben.

25 Gemäß diesem Verfahren wird eine Saccharoselösung mit Amylosucrase versetzt, wobei unter Spaltung der Zuckerbindung direkt 1,4- α -Polyglucan und Fructose gebildet werden. Die als Nebenprodukt gebildete Fructose kann leicht abgetrennt und weiterverwendet werden.

30 Erfindungsgemäß enthält die thermoplastische Mischung 20 - 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 40 - 80 Gewichtsteile 1,4- α -Polyglucan.

Die Molekulargewichte M_w der erfindungsgemäß verwendeten Polyglucane können je nach Verwendungszweck über einen weiten Bereich variieren.

5 Vorzugsweise werden 1,4- α -Polyglucane mit Molekulargewichten M_w im Bereich von 1×10^3 bis 5×10^4 und ganz besonders bevorzugt von 1×10^4 bis 5×10^4 eingesetzt.

Das als Komponente (B) eingesetzte von Komponente (A) verschiedene, thermoplastisch verarbeitbare polymere Material ist eine optionale Komponente.

10 Es handelt sich hierbei vorzugsweise um ein im wesentlichen biologisch abbaubares, polymeres Material, welches in Mengen bis zu 400 Gewichtsteilen bezogen auf Komponente A in der Mischung enthalten sein kann. Auch Mischungen von zwei oder mehr solcher Verbindungen kommen als Komponente (B) in Frage.

15 Für den Fall, daß die thermoplastische Mischung zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen etc. verwendet werden soll, wird vorzugsweise als Komponente (B) ein physiologisch verträgliches polymeres Material gewählt.

20 Als Komponente (B) können insbesondere auch eine oder mehrere Stärken, eine oder mehrere ihrer Derivate oder Mischungen von Stärken und Stärkederivaten verwendet werden. Es kann sich hierbei um native, chemisch modifizierte, fermentative oder rekombinante Stärke und/oder Derivate der genannten Stärken handeln.

25 Eine wichtige Gruppe von Stärken umfaßt die aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnenen Stärken. Hierzu zählen unter anderem Stärken aus Knollen, wie Kartoffeln, Maniok, Maranta, Batata, aus Samen wie Weizen, Mais, Roggen, Reis, Gerste, Hirse, Hafer, Sorghum, aus Früchten, wie Kastanien, Eicheln, Bohnen, Erbsen, u. a. Hülsenfrüchten, Bananen, sowie aus Pflanzenmark, z.B. der Sagopalme.

30 Die im Rahmen der Erfindung verwendbaren Stärken bestehen im wesentlichen aus Amylose und Amylopektin, in wechselnden Mengen-Verhältnissen.

Besonders gute Ergebnisse erzielt man unter anderem mit Stärken aus Kartoffeln (z.B. Toffena der Fa. Südstärke) und Mais (z.B. Maize Starch der Fa. National Starch).

5 Die Molekulargewichte der erfindungsgemäß nützlichen Stärken können über einen weiten Bereich variieren. Einsetzbar sind für die erfindungsgemäße thermoplastischen Mischung z.B. solche Stärken, die im wesentlichen aus einem Gemisch von Amylose und Amylopektin bestehen, vorzugsweise mit Molekulargewichten M_w im Bereich zwischen 5×10^4 und 1×10^7 . Bevorzugt werden insbesondere längerkettige
10 Polymere mit Molekulargewichten M_w zwischen 1×10^6 und 5×10^6 .

Neben Stärken nativen pflanzlichen Ursprungs können auch solche Stärken, die chemisch modifiziert sind, fermentativ gewonnen wurden oder rekombinanten Ursprungs sind verwendet werden.

15

Unter "chemisch modifizierten Stärken" versteht die Erfindung solche Stärken, bei denen auf chemischem Wege die Eigenschaften im Vergleich zu den natürlichen Eigenschaften verändert wurden. Dies wird im wesentlichen durch polymeranaloge Umsetzungen erreicht, bei denen Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien bzw. Oxidationsmitteln behandelt wird. Dabei werden vorzugsweise die Hydroxygruppen der Polyglucane der Stärke durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation umgewandelt. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer Modifizierung, die auf einer radikalisch initiierten Propfcopolymerisation von copolymerisierbaren ungesättigten Monomeren auf das Stärkerückgrat beruht.

25

Zu besonderen chemisch modifizierten Stärken gehören unter anderem Stärkeester, wie Xanthogenate, Acetate, Phosphate Sulfate, Nitrate, Stärkeether, wie z. B. nicht-ionische, anionische oder kationische Stärkeether, oxidierte Stärken, wie etwa Dialdehydstärke, Carboxystärke, Persulfat-abgebaute Stärken und ähnliche Substanzen. Stärken, die mit anionischen Gruppen oder kationischen Gruppen oder auch nicht-ionischen Gruppen modifiziert wurden.

30

5 "Fermentative Stärken" sind im Sprachgebrauch der Erfindung Stärken, die durch fermentative Prozesse unter Verwendung in der Natur vorkommender Organismen, wie Pilzen, Algen oder Bakterien gewonnen werden oder unter Einschaltung und Mithilfe von fermentativen Prozessen gewonnen werden können. Beispiele für Stärken aus fermentativen Prozessen umfassen neben anderen Gum Arabicum und verwandte Polysaccharide (Gellan Gum, Gum Ghatti, Gum Karaya, Gum Tragacanth), Xanthan, Emulsan, Rhamsan, Wellan, Schizophyllan, Polygalacturonate, Laminarin, Amylose, Amylopektin und Pektine.

10 "Stärken rekombinanten Ursprungs" oder "rekombinante Stärken" meint im einzelnen Stärken, die durch fermentative Prozesse unter Verwendung in der Natur nicht vorkommender Organismen, aber unter Zuhilfenahme von gentechnischen Methoden modifizierten natürlichen Organismen, wie Pilzen, Algen oder Bakterien, gewonnen werden oder unter Einschaltung und Mithilfe von fermentativen Prozessen gewonnen werden können. Beispiele für Stärken aus fermentativen, gentechnisch modifizierten Prozessen sind neben anderen Amylose, Amylopektin und weitere Polyglucane.

20 Schließlich lassen sich auch unter Verwendung von Derivaten der einzelnen genannten Stärken vorteilhafte thermoplastische Mischungen erhalten. Dabei bedeuten die Begriffe "Derivate von Stärken" oder "Stärkederivate" ganz allgemein modifizierte Stärken, d. h. solche Stärken, bei denen zur Veränderung ihrer Eigenschaften das natürliche Amylose/Amylopektin-Verhältnis verändert wurde, eine Vorverkleisterung durchgeführt wurde, die einem partiellen hydrolytischen Abbau unterzogen wurden oder die chemisch derivatisiert wurden.

30 Besonders günstige thermoplastische Mischungen werden auch erhalten, wenn als Komponente (B) Stärken eingesetzt werden, die einen möglichst geringen Anteil anderer Verbindungen, die nicht den Sacchariden zuzurechnen sind (z.B. Proteine, Fette, Öle), aufweisen (z.B. insbesondere Kartoffelstärke) und/oder ionische Stärken verwendet werden.

Zu im Rahmen der Erfindung mit Erfolg einsetzbaren Komponenten (B) gehören auch Proteine. Beispiele dafür sind unter anderem Gelatine, pflanzliche Proteine, wie Sonnenblumenprotein, Sojaprotein, Weizenprotein, Baumwollsamenseprotein, Erbsenprotein, Erdnußprotein, Rapssamenprotein, Plasmaproteine, Eiweiß, Eigelb
5 und ähnliche.

Günstige Mischungen ergeben auch Zusätze von Zein, Gluten (Mais, Kartoffel), Albumin, Casein, Kreatin, Kollagen, Elastin, Fibrin und/oder Molkeprotein.

10 Von Interesse als Komponente B) sind auch Polysaccharide.
Vorzugsweise werden wasserlösliche Polysaccharide wie Alginsäure und ihre Salze, Carrageenane, Furcellaran, Guar Gum, Agar-Agar, Gum Arabicum und verwandte Polysaccharide (Gum Ghatti, Gum Karaya, Gum Tragacanth), Tamarind Gum, Xanthan Gum, Aralia Gum, Johannesbrot Gum ('locust bean gum'), Arabinogalactan,
15 Pullulan, Chitosan, Dextrine, Cellulose eingesetzt.

Günstig können sich auch Zusätze von Lentinan, Laminarin, Chitin, Heparin, Inulin, Agarose, Galactane, Hyaluronsäure, Dextranen, Dextrinen, Poly-ε-caprolacton und/oder Glykogen auswirken.

20 Die erfindungsgemäße thermoplastische Mischung wird rechnerisch bezüglich der Komponenten (A) und (B) auf einen Wassergehalt von Null Prozent korrigiert. D. h., der Wassergehalt der Komponenten (A) und (B) wird bestimmt und bei der Bemessung der eingesetzten Gewichtsteile entsprechend abgezogen, aber bei der Bemessung der Komponente (C) berücksichtigt.
25

Die Komponente (C), Wasser, der erfindungsgemäßen Mischung ist eine essentielle Komponente.

30 Die Menge an Wasser, die für die Plastifizierung notwendig ist, kann je nach Art der eingesetzten Mischung in einem weiten Bereich variieren.

Ist die Menge an zugesetztem Wasser zu gering, so ist die Destrukturierung und Homogenisierung der Mischung unzureichend. Ist der Wassergehalt zu hoch, besteht die Gefahr, daß die Viskosität der Mischung zu niedrig ist.

5 Im allgemeinen ist Wasser in einer Menge von 1 Gew.-Teil bis zu Dreiviertel, insbesondere bis zur Hälfte, der Summe der Gewichtsteile (A) und (B) in der Mischung der Erfindung ausreichend.

Bevorzugte Wassergehalte liegen etwa zwischen 5 und $((A)+(B))/1,3$ Gewichtsteilen, besonders bevorzugt sind Wasseranteile zwischen 10 und $((A)+(B))/1,3$ Gewichtsteilen.

10

In diesen bevorzugten Bereichen findet eine optimale Plastifizierung der Mischung, d. h. Destrukturierung der Stärke, Homogenisierung der Mischung sowie deren Thermoplastifizierung statt.

15

Die Wassermenge (C) beinhaltet neben tatsächlich zugefügtem Wasser auch die rechnerisch zu berücksichtigenden Wassergehalte anderer Komponenten, insbesondere die Menge von in den Komponenten (A) und (B) gebundenem oder enthaltene- nem Wasser.

20

Die Natur der Komponente (C) ist im wesentlichen nicht weiter kritisch. Man kann VE-Wasser, deionisiertes Wasser aber auch genauso gut Leitungswasser oder Wasser anderen Ursprungs einsetzen, sofern der Gehalt des Wassers an Salzen oder anderen Fremdstoffen im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung tolerabel ist.

25

Die Komponente (D) ist essentiell in der erfindungsgemäßen Mischung enthalten.

30

Ein oder mehrere Weichmacher sind in der Komposition der Erfindung in einer Menge im Bereich von 10 Gew.-Teilen bis zur Hälfte der Summe der Gewichtsteile (A) und (B) enthalten. Liegt der Gehalt an weichmachenden Verbindungen unterhalb von 10 Gewichtsteilen, so ist die Plastifizierung nicht ausreichend, selbst bei höhe-

ren mechanischen und/oder thermischen Energien. Überschreitet der Weichmachergehalt eine Menge die der Hälfte der Summe der Gewichtsteile (A) und (B) entspricht, wird keine nennenswert bessere Plastifizierung der Mischung beobachtet.

- 5 Günstig sind Weichmachermengen im Bereich von 12,5 bis $((A)+(B))/2$ Gewichtsteilen, besonders bevorzugt sind Gehalte an Weichmachern im Bereich von 15 bis $((A)+(B))/4$ Gewichtsteilen.

10 Der jeweils optimale Gehalt an Weichmacher richtet sich nach den übrigen Komponenten und sollte zweckmäßiger Weise für jede Formulierung separat bestimmt werden.

15 Einsetzbar sind alle indifferenten, vorzugsweise organischen, Substanzen mit im allgemeinen geringem Dampfdruck, welche ohne chemische Reaktion, vorzugsweise durch ihr Löse- und Quellvermögen, aber auch ohne ein solches, mit den Komponenten (A) und gegebenenfalls (B) in physikalische Wechselwirkung treten und ein homogenes System mit diesen bilden.

20 Die erfindungsgemäß einzusetzende Komponente (D) verleiht der Mischung vorzugsweise eine erniedrigte Einfriertemperatur, erhöhtes Formveränderungsvermögen, erhöhte elastische Eigenschaften, verringerte Härte und ggf. gesteigertes Haftvermögen.

25 Bevorzugte Weichmacher gemäß der Erfindung sind geruchlos, farblos, licht-, kälte- und wärmebeständig, nur wenig bis gar nicht hygroskopisch, wasserbeständig, nicht gesundheitsschädlich, schwer brennbar und möglichst wenig flüchtig, neutral reagierend, mit Polymeren und Hilfsstoffen mischbar und weisen ein gutes Gelierverhalten auf. Insbesondere sollen sie gegenüber den Komponenten A) und gegebenenfalls B) Verträglichkeit, Geliervermögen und weichmachende Wirksamkeit aufweisen.

30

Weiter sollen die erfindungsgemäß als Komponente D) einzusetzenden Verbindun-

gen eine geringe Migration aufweisen, was insbesondere für Anwendungen der erfindungsgemäßen Formkörper im Lebensmittelbereich von Bedeutung ist.

5 Zu besonders bevorzugten weichmachenden Komponenten D) gehören unter anderem Dimethylsulfoxid, 1,3-Butandiol, Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diglycerid, Diglycolether, Formamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylacetamid und/oder N,N'-Dimethylharnstoff.

10 Besonders vorteilhaft sind auch Polyalkylenoxide, Glycerinmono-, di-, oder -triacetat, Sorbitol, oder andere Zuckeralkohole, wie Erythrit, Zuckersäuren, Saccharide, wie Glucose, Fructose oder Saccharose, sowie Zitronensäure und seine Derivate.

15 Die Komponente (E) der erfindungsgemäßen Mischung ist optional. Es kann sich um einen oder mehrere Stoffe handeln, welche insgesamt als Komponente (E) in Mengen bis zu ((A)+(B)) Gewichtsteilen, vorzugsweise nicht mehr als ((A)+(B))/2 Gewichtsteilen, einsetzbar sind.

20 Zu üblichen Zuschlagstoffen oder Additiven gehören unter anderem Füllstoffe, Gleitmittel, die von den unter (D) genannten Weichmachern verschieden sind, Flexibilisierungsmittel, Pigmentierungsmittel, Farbstoffe, Entformungsmittel und andere.

25 Als Füllstoff geeignet sind beispielsweise synthetische Polymere, die nahezu in der Mischung löslich sind, wie etwa auf Milchsäure basierende Polymere, wie [®]Lacea der Firma Mitsui, [®]Resomer der Firma Boehringer Ingelheim, sowie weitere Polymere auf der Basis von Milchsäure und artverwandte Polymere der Milchsäure, der Firmen Wako Pure Chemical Industries Ltd., Medisorb Co., Birmingham Polymers, Inc., Polysciences Inc., Purac Biochem BV, Ethicon, Cargill oder Chronopol, wobei ein-
sichtig ist, daß diese Aufzählung nicht einer absoluten Vollständigkeit entsprechen kann oder Blends von synthetischen Polymeren mit natürlichen Polymeren z.B.
30 Mater-Bi der Fa. Novamont.

Weiter wird vorgeschlagen, mindestens einen anorganischen Füllstoff, wie beispielsweise Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, SiO₂, TiO₂ usw. zuzusetzen.

- 5 Zum Einfärben der Mischung eignen sich insbesondere organische oder anorganische Pigmente, besonders auch Perlglanzpigmente, die überwiegend auf Silikatsstrukturen basieren, und daher biokompatibel sind, also als unbedenklich für lebende Organismen und prinzipiell als eßbar einzustufen sind und in Mengen zwischen 0,001 und 10 Gewichtsteilen eingesetzt werden können.
- 10 Zur Verbesserung der Fliesseigenschaften eignen sich insbesondere tierische oder pflanzliche Fette und/oder Lecithine, die vorzugsweise in hydrogenierter Form verwendet werden, wobei diese Fette und sonstigen Fettsäurederivate vorzugsweise einen Schmelzpunkt von größer 50 °C aufweisen.
- 15 Um die Wasserbeständigkeit der thermoplastisch verarbeitbaren Mischung während und nach der Verarbeitung zu erhöhen, kann dem Gemisch ein Vernetzungsmittel in untergeordneten Mengen zugesetzt werden, um die Stärke chemisch zu modifizieren. Vorzugsweise werden hierzu Alkylsiloxane in Mengen bis zu 5 Gewichtsteilen eingesetzt.
- 20 Als Vernetzungsmittel eignen sich unter anderem auch zwei- oder mehrwertige Carbonsäuren sowie deren Anhydride, Säurehalogenide von zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren, Säureamide von zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren, Derivate von zwei- oder mehrwertigen anorganischen Säuren, Dialdehyde, insbesondere
- 25 Glyoxal und Glutardialdehyd, Epoxide, Diepoxide, Ethylenglycoldiglycidylether, Formaldehyd und/oder Harnstoffderivate, Divinylsulfone, Diisocyanate, Isocyanate, Oxoverbindungen und Cyanamid, wobei sich diese Verbindungen auch besonders zur chemischen Modifizierung im Anschluß an die thermoplastische Verarbeitung eignen und somit zur weiteren Verbesserung insbesondere der mechanischen Ei-
- 30 genschaften beitragen können.

Die für die einzelnen Komponenten (E) angegebenen Gewichtsteile können je nach Bedarf variieren.

- 5 Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird der erfindungsgemäßen thermoplastischen Masse ein Phosphat zugesetzt. Die aus derartigen Massen erhaltenen Formteile zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus. Zudem kann die Flammbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit der Formteile verbessert werden.
- 10 Die Phosphate werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 Gew.-Teilen bis ((A)+(B))/10 Gew.-Teilen, insbesondere 0,1 Gew.-Teilen bis ((A)+(B))/20 Gew.-Teilen zugesetzt.
- 15 Unter dem Begriff "Phosphate" werden im Rahmen der Erfindung Salze und Ester der verschiedenen Phosphorsäuren verstanden. Bei weitem bevorzugt sind für die Erfindung allerdings die Salze der verschiedenen Phosphorsäuren. Erfindungsgemäß können auch Gemische von ein oder mehreren Salzen und/oder Ester der verschiedenen Phosphorsäuren zugesetzt werden.
- 20 Beispiele für geeignete Phosphate sind unter anderem Ortho-Phosphate der allg. Formeln $M^I H_2 PO_4$ (z.B. $NaH_2 PO_4$) und $M^{II} (H_2 PO_4)_2$ [z.B. $Ca(H_2 PO_4)_2$], sekundäre Ortho-Phosphate der allgemeinen Formeln $M^I_2 HPO_4$ oder $M^{II} HPO_4$ (z.B. $K_2 HPO_4$, $CaHPO_4$) oder tertiäre Ortho-Phosphate der allgemeinen Formeln $M^I_3 PO_4$ oder $M^{II}_3 (PO_4)_2$ [z.B. $Na_3 PO_4$, $Ca_3 (PO_4)_2$], wobei M^I für ein einwertiges Kation wie beispielsweise $^*NRR^*R''R'''$, worin R, R', R'' und R''' unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, linear oder verzweigt, (C₄-C₈)-Aryl, vorzugsweise Phenyl stehen, Alkalimetallion, bevorzugt Na⁺ oder K⁺, M^{II} für ein zweiwertiges Kation, vorzugsweise Erdalkalimetallion, besonders bevorzugt Ca²⁺ steht.
- 25 Von besonderem Interesse ist ferner die sich von den sauren Salzen der Orthophosphorsäure ableitende Gruppe der beim Erhitzen durch Wasseraustritt entstehenden kondensierten Phosphate, welche sich wiederum in Metaphosphate (system-
- 30

matische Bezeichnung: cyclo-Polyphosphate) und Polyphosphate (systematische Bezeichnung: catena-Polyphosphate) unterteilen lassen.

5 Zu bevorzugten Vertretern sind neben anderen das Grahamsche Salz, Kurrolsche Salz und Maddrellsche Salz sowie Schmelz- oder Glühphosphate zu zählen.

Besonders zweckmäßig sind unter anderem Metaphosphate der allgemeinen Formel $M'_n[P_nO_{3n}]$, worin M' ein einwertiges Kation, bevorzugt Metallion, zweckmäßig Alkalimetallion, bevorzugt Na^+ oder K^+ , oder $*NRR'R''R'''$, worin R , R' , R'' und R''' unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, linear oder verzweigt, (C_4-C_8) -Aryl, vorzugsweise Phenyl, steht und n eine ganze natürliche positive Zahl bedeutet, vorzugsweise im Bereich zwischen 3 und 10. Hiervon wiederum sind solche Metaphosphate zu bevorzugen, worin n 3, 4 oder 5 und M' Natrium oder Kalium ist. Am meisten bevorzugt sind Natriumtrimetaphosphat, Natriumtetrametaphosphat und Natriumpentametaphosphat.

10
15

Vorteilhafte Mischungen ergeben sich auch mit Polyphosphaten der allgemeinen Formel $M'_{n+2}[P_nO_{3n+1}]$ oder $M'_n[H_{2n}P_nO_{3n+1}]$, worin M' ein einwertiges Kation, bevorzugt Metallion, zweckmäßig Alkalimetallion, bevorzugt Na^+ oder K^+ , oder $*NRR'R''R'''$, worin R , R' , R'' und R''' unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, linear oder verzweigt, (C_4-C_8) -Aryl, vorzugsweise Phenyl, steht und n eine ganze natürliche positive Zahl größer 2 ist. Bevorzugt hiervon sind Natrium und Kaliumpolyphosphate, bei denen $n > 10$ ist.

20

Es können auch Mischungen mit günstigen Eigenschaften erhalten werden, wenn Polyphosphate der allgemeinen Formel $M'_{n+2}[P_nO_{3n+1}]$, worin M' ein einwertiges Kation, bevorzugt Metallion, zweckmäßig Alkalimetallion, bevorzugt Na^+ oder K^+ , oder $*NRR'R''R'''$, worin R , R' , R'' und R''' unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, linear oder verzweigt, (C_4-C_8) -Aryl, vorzugsweise Phenyl, steht und n eine ganze natürliche positive Zahl im Bereich zwischen 3 und 10 ist, eingesetzt werden. Unter anderem ist hiervon Pentanatriumtripolyphos-

25
30

phat bevorzugt.

Weiter ist die thermoplastische Mischung gemäß der Erfindung in besonderer Ausführung
5 form dadurch ausgezeichnet, daß das Phosphat ein Alkalisalz eines Metaphosphats oder Polyphosphats ist.

Eine weitere günstige Abwandlung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung ergibt sich dadurch, daß als Phosphat Natriumtrimetaphosphat, Natriummetaphosphat, Natriumpolyphosphat und/oder Natriumhexametaphosphat, vorzugsweise Natriumpolyphosphat zugesetzt wird.
10

Die genannten Phosphate können einen unterschiedlichen Hydratisierungsgrad aufweisen. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Anteile der Phosphatkomponente in der thermoplastischen Mischung ist dieser Wassergehalt bei der Bestimmung der
15 Gewichtsteile an Phosphatkomponente in der Regel unbeachtlich und aufgrund der essentiellen Komponente (C) nicht schädlich.

Die Komponenten (A) bis (E) der erfindungsgemäßen Mischung werden ggf. unter Einbringung von thermischer und/oder mechanischer Energie vermischt und unter
20 Einbringung von thermischer und/oder mechanischer Energie zu einer thermoplastischen Mischung verarbeitet.

Vorzugsweise erfolgt die Einbringung der mechanischen und der thermischen Energie gleichzeitig, z. B. durch Arbeiten unter erhöhter Temperatur und gleichzeitiger
25 Ausübung von Scherkräften auf die zu plastifizierende thermoplastische Mischung auf Stärkebasis.

Im allgemeinen gilt, daß eine bessere Homogenität der Mischungen bei höheren Temperaturen resultiert. Allerdings sollen die Temperaturen nicht zu hoch liegen, um
30 unnötige Verfärbungen oder Zersetzung der Formmassen zu vermeiden.

In diesem Zusammenhang ist die thermoplastische Mischung der Erfindung in be-

vorzogter Abwandlung erhältlich durch Mischen bei Temperaturen im Bereich von > 60 °C bis 220 °C, vorzugsweise 80°C bis 180°C und besonders bevorzugt 100 °C bis 160°C.

- 5 Grundsätzlich steigt die Homogenisierung der Mischung mit der eingebrachten Leistung an. D. h. je höher die eingebrachte Leistung in das Mischaggregat ist, um so besser erfolgt die Homogenisierung der thermoplastischen Stärkemischung.

10 Es ist jedoch darauf zu achten, daß die über das Mischaggregat eingebrachte mechanische Energie nicht in einem zu großen Maße in thermische Energie umgesetzt wird, was zu einer unerwünschten Temperaturerhöhung führen kann. Zur Vermeidung können geeignete Kühlthermostate eingesetzt werden.

15 Eine weitere Modifikation der Erfindung sieht eine durch Mischen unter Einwirkung von stark scherenden Mischaggregaten erhältliche thermoplastische Mischung vor, wobei die in die Mischung eingebrachte Energie insbesondere an der Leistung der verwendeten Verarbeitungsmaschinen abgeleitet werden kann. So ist eine Verarbeitung vor allem mit Apparaturen möglich, deren Plastifizierungselement mit Drehmomenten ausgestattet sind, die im Bereich von 5 bis 300 Nm (1 Newton Meter) liegen.
20 Als vorteilhaft hat sich eine Verarbeitung bei einem Drehmoment im Bereich von 10 bis 100 Nm erwiesen. Bevorzugt wird die Verarbeitung in einem Bereich des Drehmomentes von 20 bis 40 Nm.

25 Eine besonders günstige Aufnahme von thermischer und/oder mechanischer Energie durch die Mischung wird erreicht, wenn man die Bestandteile der Mischung gemäß der Erfindung in einer Kunststoffverarbeitungsmaschine, wie beispielsweise einem Extruder, Knetter oder ähnlichen Aggregaten mischt und homogenisiert.

30 Das Verfahren kann vorzugsweise auf Ein-oder Zweischnckenextrudern durchgeführt werden. Diese sind vorzugsweise aus einzelnen Gehäusen zusammengesetzt, die temperierbare Mäntel aufweisen. Die Gestaltung der Schnecken unterliegt keiner

Beschränkung, es können Fördererlemente mit oder ohne Schubkanten, Knetelemente und/oder Mischelemente vorhanden sein. Darüber hinaus ist es möglich und häufig vorteilhaft zumindest teilweise, d. h. abschnittsweise stauende oder rückfördernde Elemente im Extruder zu verwenden, um Verweilzeit und Mischungseigenschaften zu beeinflussen und zu steuern.

Im allgemeinen hat die Reihenfolge der Zumischung der Ingredienzen (A) bis (F) keinen einen besonderen Einfluß auf die Eigenschaften der erhaltenen thermoplastischen Mischung. Wird jedoch zusammen mit einer Stärkekomponente (B) eine Phosphatkomponente zugesetzt, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenigstens das Mischen der Phosphatkomponente mit den Komponenten (A) und (B) unter Anwendung von thermischer und mechanischer Energie durchzuführen.

Dieses Vorgehen unterscheidet sich hinsichtlich Art und Wirkung deutlich vom bekannten Stand der Technik. Wurden bislang Phosphorsäuren oder ihre Salze oder Ester als Modifizierungsmittel bei der Herstellung von thermoplastischen Mischungen auf Stärkebasis verwendet, wurde ausschließlich und immer direkt das Stärkekorn modifiziert. Mit anderen Worten, die Modifizierung erfolgte vor Aufschluß, bzw. Destrukturierung des Korns infolge der Plastifizierung.

Im Gegensatz hierzu wird bei der beschriebenen Vorgehensweise gewährleistet, daß nicht nur die Oberfläche des Stärkekorns, sondern die Stärke in der Gesamtheit ihrer Moleküle, vorzugsweise am Stärkerückgrat, modifiziert werden kann. Dies führt zu Produkten mit vorteilhaften Eigenschaften.

Es wird angenommen, daß durch Zugabe der Phosphatkomponente während der Verarbeitung im Homogenisierungs- oder Mischaggregat, wie etwa im Knetter oder Extruder, unter alkalischen bis sauren Bedingungen die Reaktion mit Stärke, Stärkederivaten oder auch zugemischten Proteinen weitestgehend vermieden werden kann, so daß die Reaktion nur in einem untergeordnetem Ausmaß einer Vernetzung gleichkommt. D.h. im Vordergrund steht die Modifizierung des Polymerrückgrats.

Durch die Zugabe von Weichmachern, die per se ein hohes Verhältnis von Hydroxylgruppen oder anderen Wasserstoffbrücken ausbildenden Gruppen zu Kohlenstoffatomen aufweisen, kann unter geeigneter Reaktionsführung über die Reaktion des Phosphats auch eine Ankopplung des Weichmachers an das Stärkerückgrat erreicht werden. Dies führt letztlich - besonders während der Verarbeitung - zu einer Verringerung der Migration des Weichmachers aus der Mischung und schließt gleichzeitig jedoch den Plastifizierungseffekt des Weichmachers nicht aus, durch den die Destrukturierung der Stärke (Aufschluß des Stärkekorns) erst möglich wird. Diese Möglichkeit der Interpretation der ablaufenden Reaktionen, die zu den überraschend gefundenen Ergebnissen führen, schließt jedoch auch andere Interpretationsmöglichkeiten nicht aus.

Die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse läßt sich nach den bekannten Verarbeitungsverfahren zu Produkten verarbeiten. So kann sie z. B. in einem ersten Schritt granuliert oder pelletisiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Granulat, das durch Extrusion und Pelletisierung aus der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung erhältlich ist.

Außerdem können entweder direkt oder durch erneutes thermoplastisches Verarbeiten des sich thermoplastisch verhaltenden Granulats biologisch gut abbaubare Formteile oder Folien mit verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

Schließlich gehört zur Erfindung insbesondere auch die Verwendung der thermoplastischen Mischungen zur Herstellung von Formteilen oder Folien.

Insgesamt decken die erfindungsgemäßen Produkte damit eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten ab. Hierzu gehören im einzelnen unter anderem Klebstoffadhäsive für Papier und Wellpappe, Formkörper, die durch Spritzguß hergestellt werden, vor allem Stäbe, Rohre, Flaschen, Kapseln, Granulate, Lebensmittelzusatz-

stoffe, Filme, als Überzüge oder freistehende Filme, auch als Lamine, vor allem Folien, Verpackungsmaterialien, Beutel, Retardmaterialien zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen im allgemeinen, insbesondere Pharmaka, Pestizide oder andere in der Agrokultur eingesetzte Wirkstoffe, Dünger, Aromastoffe etc. Dabei kann die Freigabe der aktiven Substanz aus Filmen, Folien, Preßlingen, Partikeln, Mikropartikeln, Stäbchen oder anderen Extrudaten oder sonstigen Formkörpern erfolgen.

Die aus der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung erhaltenen Produkte, wie Formkörper oder Folien, sind im wesentlichen biokompatibel und gegebenenfalls eßbar, was den Weg zu eßbaren Verpackungen, also insbesondere Lebensmittelverpackungen, ebnet.

Unter Lebensmittelverpackungen sind dabei sowohl Umverpackungen zu verstehen, die mit dem Lebensmittel nur temporären Kontakt haben, als auch Verpackungen, wie Schläuche, Hüllen oder Überzüge, die an ihrer Innenoberfläche ständigen Kontakt mit dem Lebensmittel haben und daher auch bei der Nahrungsmittelaufnahme aufgenommen werden können. Die Verpackungen eignen sich daher neben anderen für Obst, Eier, Käse, Bonbonwaren, Kuchen, Kekse oder Brausetabletten, Getränke, Fleisch, Wurstwaren und Fleischbrät.

Der Einsatz der aus den thermoplastischen Formmassen gemäß der Erfindung erhältlichen Formkörper ist dabei nicht auf die Verwendung in Kombination mit temporären Produkten beschränkt, sondern kann auch auf den temporären Einsatz zum Schutz von Gebrauchsgegenständen und Investitionsgütern bei Transport oder Lagerung angewendet werden. Insbesondere ist hier an den Schutz vor klimatischen Einflüssen zu denken, wie sie etwa beim überseeischen Transport von Automobilen auftreten.

Weiter bevorzugte Anwendungen umfassen Absorber, Puder und dergleichen.

30

In einer besonderen Ausführungsform werden die thermoplastischen Mischungen

gemäß der Erfindung zur Herstellung von Formkörpern zur kontrollierten Freigabe von Wirkstoffen, wie etwa Tabletten oder Dragees, verwendet.

5 Eine weitere zweckmäßige und besonders günstige Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung betrifft die Herstellung von Formkörpern, die sich zur Herstellung von massiven Formkörpern, Hohlkörpern oder Kombinationen davon eignen.

10 Noch eine herausragende Verwendung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung ist in der Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Landwirtschaft angesiedelt.

15 In weiterer besonderer Abwandlung sieht die Erfindung die Verwendung der thermoplastischen Mischung zur Herstellung von Folien zum Gebrauch für Lebensmittelanwendungen vor.

Eine spezielle erfindungsgemäße Verwendung der thermoplastischen Mischung liegt in der Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelumverpackung.

20 Eine weiterhin bevorzugte günstige Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung ergibt sich bei der Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelverpackung mit vollständigem Flächenkontakt zum Lebensmittel.

25 Schließlich ist auch eine Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung besonders vorteilhaft bei der Flach- oder tubulare Folien zur Verwendung als Lebensmittelhüllen für Wurst und Käse hergestellt werden.

30 Zur besonderen Anpassung an den jeweiligen Verwendungszweck können der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung oder den daraus erhaltenen Granulaten bei der Herstellung der Formkörper nach Bedarf geeignete Materialien zugesetzt werden.

Derartige Materialien sind an sich bekannt. Beispiele dafür sind Fasern, Vernetzungsmittel, Proteine, Hydrophobisierungsmittel, Gleitmittel, synthetische Kunststoffe etc.

- 5 Die Mengenangaben beziehen sich auf das Gewicht der eingesetzten Stärke, d.h. Gewicht der Komponente (A) und ggf. (B). Je nach Bedarf können diese Angaben jedoch variieren.

- 10 Beispielsweise können zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit Fasern in einer Menge von 5- 70 Gew.-%, vorzugsweise 20-45 Gew.-%, wie Baumwollfasern, Hanffasern, Cellulose etc. beigemischt werden.

- 15 Als Vernetzungsmittel können dieselben wie vorstehend in Zusammenhang mit der Plastifizierung beschrieben verwendet werden. Bevorzugt sind z.B. Dicarbonsäuren, Dialdehyde, insbesondere Glyoxal und Glutardialdehyd, Diisocyanate und Diepoxide, z.B. Ethylenglykoldiglycidylether oder auch Polyphosphate.

- 20 Die Vernetzungsmittel tragen zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit bei. Im allgemeinen werden sie in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-% verwendet.

- 25 Auch Proteine wie sie z.B. vorstehend beschrieben worden sind können zugesetzt werden, insbesondere Casein, Gelatine, Soja-, Weizen und Erbsenprotein. Die zugesetzte Menge ist im allgemeinen 2 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 - 10 Gew.-%.

- Als weitere Zusatzstoffe sind übliche Hydrophobisierungsmittel und/oder Gleitmittel zu nennen, die im allgemeinen in einer Menge von 2 - 12 Gew.-% vorzugsweise 3 - 6 Gew.-% eingesetzt werden.

- 30 Durch den Zusatz von beispielsweise Gleitmitteln kann die Schälbarkeit von Lebensmittelverpackungen, z.B. Würsthüllen, verbessert werden. Auch üben sie einen posi-

tiven Effekt auf die Wasserbeständigkeit aus.

5 Weichmacher, wie die vorstehend beschrieben, z.B. Glycerin oder Citronensäure, können in üblichen Mengen, z.B. 5 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 20 Gew.-% zugesetzt werden.

Durch den Zusatz von Weichmachern läßt sich beispielsweise die Geschmeidigkeit von Verpackungen, insbesondere z.B. für Wursthüllen, erhöhen.

10 Als weitere mögliche Zusatzstoffe kommen synthetische Polymere in Frage. Geeignete Beispiele sind weiche und zähe Polyamide, Polyester, Polyolefine, Ethylen / Acrylsäureester/Maleinsäureanhydridcopolymeren oder Polyvinylpyrrolidon.

15 Bevorzugte Polyolefine sind Hochdruckpolyethylen oder Polypropylen. Der Anteil an synthetischen Polymeren beträgt zweckmäßigerweise 5 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 40 Gew.-%.

20 Die aus der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung erhaltenen Formkörper können mit für aus Biopolymeren hergestellten Formkörpern oder Folien bekannten Maßnahmen bearbeitet oder kombiniert werden. Beispielsweise sind die für Cellulosehydrathüllen bekannten Imprägnierungen oder Beschichtungen auf die gemäß der Erfindung erhaltenen Formkörper bzw. Folien anwendbar. Dies betrifft insbesondere auch die Verwendung als Lebensmittelhüllen.

25 Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen den Gegenstand der Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1

30 In-vitro-Produktion von Glucanen mit partiell gereinigter Amylosucrase

Für die Expression einer extrazellulären Amylosucrase-Aktivität wurden E. coli-Zellen nach Standardmethoden mit dem Vektor pNB2 transformiert. YT-Medium (100 µg/ml Ampicillin) wurde mit einer Kolonie des transformierten Stammes angeimpft. Die Zellen wurden über Nacht bei 37°C unter ständiger Bewegung (Rotationsschüttler; 150-
5 200 rpm) inkubiert. Anschließend wurden die Zellen abzentrifugiert (30 min, 4 °C, 5500 rpm, JA10 Beckmann-Rotor). Der Überstand wurde durch einen 0,2 µm Filter (Schleicher&Schuell) sterilfiltriert.

Anschließend wurde der Überstand unter Verwendung einer Amicon-Kammer (YM30-Membran mit einer Ausschlußgröße von 30 kDa, Fa. Amicon) unter Druck (p
10 = 3 bar) 200-fach aufkonzentriert. Dieser konzentrierte Überstand wurde zu 50 ml Saccharosenlösung (5 % Saccharose in 50 mM Natrium-Citrat-Puffer pH 6.5) hinzugegeben. Der gesamte Ansatz wurde bei 37 °C inkubiert. Es kommt zur Bildung weißer unlöslicher Polysaccharide.

15 Beispiel 2

Scale-up der in-vitro-Produktion von 1,4- α -D-Polyglucan

In einem nach einer üblichen Methode sterilisierten (hier: Dampfsterilisation) 15 l Gefäß werden 10 l einer 20 %igen Saccharose Lösung gegeben. Der Enzymextrakt, die Amylosucrase enthaltend, wird in einer Portion zugegeben. Die Enzymaktivität betrug in diesem Experiment 14,5 units, bestimmt nach der in Beispiel 3 beschriebenen Methode. Die Apparatur wird mit einem ebenfalls sterilisierten KPG-Rührer versehen. Das Gefäß wird verschlossen und bei 37°C inkubiert. Bereits nach
20 einer Zeit von wenigen Stunden bilden sich weiße Partikel und Flocken. Die Reaktion wird nach einer Zeitdauer von 216 Stunden beendet. Der Niederschlag wird abfiltriert und zwei Mal mit Wasser gewaschen, um die niedermolekularen Zucker und nicht umgesetzte Saccharose von dem 1,4- α -D-Polyglucan abzutrennen. Anschließend wird erneut fünf Mal gewaschen. Die Waschwasser werden gesammelt und
25 am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Es bleiben 90 g (Ausbeute 5 %, bezogen auf die eingesetzte Saccharose) Feststoff zurück, die oligomeren 1,4- α -D-Polyglucan Anteilen entsprechen. Der im Filter verbleibende Rückstand wird bei 40
30

°C im Trockenschrank unter Anlegung eines Vakuums getrocknet. Die Masse beträgt 786 g. Dies entspricht einer Ausbeute an 1,4- α -D-Polyglucan von 39 %. Der Rückstand wird wie beschrieben getrocknet. Die auf diese Weise erhaltenen 1,4- α -D-Polyglucane können direkt für die analytischen Untersuchungen und zur Herstellung von Blendgemischen eingesetzt.

Beispiel 3

Nachweis der Amylosucrase-Aktivität in den Kulturüberständen von transformierten E. coli-Zellen, die in Abwesenheit von Saccharose kultiviert wurden

10

Für die Expression einer extrazellulären Amylosucrase-Aktivität wurden E.coli-Zellen nach Standardmethoden mit dem Vektor pNB2 transformiert. YT-Medium (100 μ g/ml Ampicillin) wurde mit einer Kolonie des transformierten Stammes angeimpft. Die Zellen wurden über Nacht bei 37 °C unter ständiger Bewegung (Rotationsschüttler; 150-200 rpm) inkubiert. Anschließend wurden die Zellen abzentrifugiert (30 min, 4 °C, 5500 rpm, JA10 Beckmann-Rotor). Der Überstand wurde durch einen 0,2 μ m Filter (Schleicher & Schuell) sterilfiltriert.

15

Der Nachweis einer Amylosucrase-Aktivität erfolgte

20

1) durch Inkubation des Überstandes auf einer saccharosehaltigen Agarplatte. Hierzu wurden 40 μ l des Überstandes in ein ausgestanztes Loch auf einer Agarplatte (5 % Saccharose in 50 mM Natriumcitrat-Puffer bei pH 6,5) gegeben und für mindestens eine Stunde bei 37 °C inkubiert. Der Nachweis der Produkte der durch Amylosucrase katalysierten Reaktion erfolgte durch Anfärben mittels Iodbedampfung. Vorhandene Reaktionsprodukte rufen eine Blaufärbung hervor;

25

30

2) oder durch gelelektrophoretische Auftrennung der Proteine des Überstandes in einem nativen Gel und Nachweis der Reaktionsprodukte im Gel nach Inkubation mit Saccharose. Hierzu wurden 40-80 μ l des Überstandes auf einem 8 %igen nativen Polyacrylamidgel (0,375 M Tris bei pH 8,8) bei einer Spannung von 100 V gelelektrophoretisch aufgetrennt. Das Gel wurde anschließend

zweimal 15 min mit ca. 100 ml 50 mM Natriumcitrat-Puffer (pH 6,5) äquili-
briert und über Nacht bei 37 °C in Natriumcitrat-Puffer pH 6,5 / 5 % Saccharose
inkubiert. Zur Sichtbarmachung der Reaktionsprodukte der durch Amylo-
sucrase katalysierten Reaktion wurde das Gel in Lugolscher Lösung ge-
schwenkt. Banden mit Amylosucrase-Aktivität weisen eine intensive Blaufär-
bung auf.

Beispiel 4

Charakterisierung der durch Amylosucrase synthetisierten Reaktionsprodukte aus

10 Beispiel 1

Die in Beispiel 3 beschriebenen unlöslichen Reaktionsprodukte sind in 1 M NaOH
löslich. Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Messung des
Absorptionsmaximums. Hierzu wurden ca. 100 mg der isolierten Reaktionsprodukte
15 (Naßgewicht) in 200 µl 1 M NaOH gelöst und 1 : 10 mit H₂O verdünnt. Zu 100 µl die-
ser Verdünnung wurden 900 µl 0,1 M NaOH und 1 ml Lugolsche Lösung gegeben.
Es wurde das Absorptionsspektrum zwischen 400 und 700 nm gemessen. Das Ma-
ximum liegt bei 605 nm (Absorptionsmaximum von Amylose: ca. 614 nm).

Eine HPLC-Analyse des Reaktionsansatzes von Beispiel 3 auf einer CARBIOPAC
20 PA 1-Säule (DIONEX) zeigte, daß neben den unlöslichen Produkten auch lösliche
Produkte entstehen. Es handelt sich hierbei um kurzkettige Polysaccharide. Die Ket-
tenlänge lag in diesem Fall zwischen ca. 5 und ca. 50 Glukoseeinheiten. In gerin-
gem Maße waren jedoch auch kürzere und längere Moleküle nachweisbar.

Mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden war es nicht möglich, Verzwei-
25 gungen in den Syntheseprodukten nachzuweisen.

Beispiel 5

Charakterisierung der durch Amylosucrase synthetisierten wasserunlöslichen Re-
aktionsprodukte aus Beispiel 2

30

Es werden 2 mg des Polyglucans aus Beispiel 2 bei Raumtemperatur in Dimethyl-

sulfoxid (DMSO) gelöst. Die Lösung wird durch einen 2 µm Filter filtriert und in eine Gelpermeationschromatographie Säule injiziert. Als Elutionsmittel wird DMSO verwendet. Die Signalintensität wird mittels eines RI-Detektor gemessen und gegen Pullulanstandards (Firma Polymer Standard Systems) ausgewertet. Die Flußrate beträgt 1.0 ml pro Minute.

Die Messung ergibt ein Zahlenmittel von 8.900 Dalton und ein Gewichtsmittel von 24.000 Dalton. Dies entspricht einer Polydispersität von 2,7.

Beispiel 6

10 Charakterisierung der durch Amylosucrase synthetisierten wasserlöslichen Reaktionsprodukte aus Beispiel 2

Die Charakterisierung der wasserlöslichen Bestandteile des mittels Amylosucrase in einer biokatalytischen Reaktion hergestellten 1,4- α -D-Polyglucan erfolgt mittels Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spektroskopie (MALDI-MS). Das verwendete Gerät ist ein Bruker Reflex IITM time-of-flight (TOF). Das Gerät arbeitet mit einem LSI Stickstoff Laser, der Pulse einer Dauer von 3 ns mit einer Energie von etwa 250 µJ bei einer Wellenlänge von 337 nm liefert. Der Laserstrahl wird auf eine Probe der Ausdehnung 50 µm x 100 µm fokussiert. Die resultierende Energie beträgt damit etwa 10 MW cm⁻². Die desorbierten Ionen werden auf eine Energie von 35 keV beschleunigt. Die Probe wird im Reflectron-Modus gemessen, der die Bestimmung oligomerer Bestandteile erlaubt.

Die Probe wird folgendermaßen präpariert. 10 µl einer 10⁻⁴ molaren Lösung des Polymers in Tetrahydrofuran (THF) wird zu 10 µl einer 0,1 molaren Lösung der Matrix 1,8,9-Trihydroxyanthracen (Fa. Aldrich) in Tetrahydrofuran gegeben. Es wird 1 µl einer Lösung von 5 g des Ionisierungsagens Silbertrifluoracetat (Fa. Aldrich) in 1 l THF hinzugegeben. 1 µl der endgültigen Lösung wird auf das Target des Massenspektrometers gegeben und schnellstmöglich mittels Zufuhr eines Luftstromes getrocknet. Die Massenspektren werden als Mittel über eine Summe von 200 Laserpulsen bestimmt. Als innerer Standard können niedere- und oligomere Zucker verwendet werden. Im Fall des 1,4- α -D-Polyglucans werden Glucose, D-(+)-Maltose

Monohydrat, Maltotriose, Maltotetraose, Maltopentaose und Maltohexose (Fa. Fluka) verwendet.

Die Messung ergibt eine Peakverteilung mit Bereich bis zu 4000 m/z (Masse durch Ladung). Maxima liegen sowohl im niedermolekularen Bereich (Monomer, Dimer) als auch um 1500 m/z. Die Wiederholungseinheit, die aus dem Abstand zweier benachbarter Peaks erhalten wird, beträgt 162 g/mol. Die Hochauflösung im niedermolekularen Bereich zeigt den intensivsten Peak bei 203 g/mol. Nach Abzug einer Monomereinheit verbleibt ein Rest von 41 g/mol. Da im 1,4- α -D-Polyglucan ein Wasserstoffatom und eine Hydroxylgruppe als Endgruppen auftreten, ist der verbleibende Rest von 23 g/mol (41 g/mol - 18 g/mol für Wasser) auf allgegenwärtiges Natrium zurückzuführen. Demnach wird der in der Biotransformation verwendete Puffer (Natriumcitrat) durch den Waschvorgang in der Fraktion der wasserlöslichen Polymeranteile angereichert.

Die Auswertung der Daten bei gegebener Unsicherheit durch die vorhandenen niedermolekularen Anteile ergibt für M_n einen Wert von ca. 1800 g/mol und für M_w von 2400.

Beispiel 7

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus 1,4- α -D-Polyglucan und Poly- ϵ -caprolacton

Es wird ein handelsübliches Knetaggregat verwendet (Brabender Knetter). Das Knetaggregat wird auf 100 °C geheizt. 20 g 1,4- α -D-Polyglucan werden im Betriebszustand des Knetaggregats zugegeben. Anschließend werden 20 g Wasser zugegeben und mit dem vorgelegten Polymer homogenisiert. Nach ca. 5 Minuten werden 20 g Poly- ϵ -caprolacton (kommerziell erhältliches Tone P 787 Polymer der Fa. Union Carbide Corporation) zugegeben und die Masse bis zur Homogenität geknetet. Dies ist nach ca. 20 Minuten der Fall. Die Masse wird entnommen, während das Gerät noch in beheiztem Zustand ist. Es handelt sich um ein weißes, nicht transparentes Produkt. Nach dem Erkalten kann die thermoplastische Masse z.B. zu Granulat weiterverarbeitet werden.

Beispiel 8

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus 1,4- α -D-Polyglucan und Xanthan

5 Der Versuch wird wie in Beispiel 7 beschrieben durchgeführt. Die Mischung besteht aus 27 g 1,4- α -D-Polyglucan, 15 g Wasser, 15 g Glycerin und 3 g Xanthan (Gum Xanthan der Fa. Aldrich).

Die Entnahme erfolgt wie in Beispiel 7 beschrieben. Die Masse ist leicht beige gefärbt. Das Produkt kann direkt für die weitere Verarbeitung eingesetzt werden.

10

Beispiel 9

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus 1,4- α -D-Polyglucan und Polyvinylalkohol

15 Der Versuch wird wie in Beispiel 7 beschrieben durchgeführt. Die Mischung besteht aus 30 g 1,4- α -D-Polyglucan, 12 g Wasser und 15 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88 der Firma Hoechst AG).

Die Entnahme erfolgt wie in Beispiel 7 beschrieben. Die Masse ist weiß und nicht transparent. Das Produkt kann direkt für die weitere Verarbeitung eingesetzt werden. Da diese Mischungen als Nährboden für Pilze, etc. dienen können, hat sich darüber hinaus bewährt, der Mischung in geringem Maße (ca. 2 %) Sorbinsäure während des Knetvorgangs zuzusetzen.

20

Beispiel 10

25 Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus 1,4- α -D-Polyglucan und Carrageenan

Der Versuch wird wie in Beispiel 7 beschrieben durchgeführt. Die Mischung besteht aus 27 g 1,4- α -D-Polyglucan, 15 g Wasser, 15 g Glycerin und 3 g Carrageen (Fa. Sigma).

30

Die Entnahme erfolgt wie in Beispiel 7 beschrieben. Die Masse hat eine graue Farbe

und ist klebrig. Das Produkt kann direkt für die weitere Verarbeitung eingesetzt werden.

Beispiel 11

- 5 Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus 1,4- α -D-Polyglucan und Gelatine

Die Verbindungen werden in einem Knetaggregat wie in Beispiel 7 hergestellt. Das Knetaggregat wird auf 100 °C geheizt. 6 g Gelatine (Typ II von der Fa. Sigma) werden im Betriebszustand des Knetaggregats zugegeben. Anschließend werden 6 g
10 Wasser zugefügt und mit dem vorgelegten Polymer homogenisiert. Nach ca. 5 Minuten werden 18 g 1,4- α -D-Polyglucan zugegeben. Die Knetzeit bis zur Homogenisierung beträgt 10 Minuten. Die Mischung hat aufgrund der Gelatine eine hellbraune Färbung. Die Mischung wird entnommen, während das Gerät noch in beheiztem
15 Zustand ist. Nach der Abkühlung kann die harte Masse weiteren Untersuchungen (z.B. Wasserbeständigkeit) zugeführt werden.

Beispiel 12

- 20 Herstellung einer Folie mittels Preßtechnik aus dem in Beispiel 7 hergestellten thermoplastischen 1,4- α -D-Polyglucanmischung

Die in Beispiel 7 beschriebene Masse wird zu einer Folie mittels Preßtechnik verarbeitet. Hierzu wird eine handelsübliche Presse der Fa. Schwabenthan (Polystat 300 S) verwendet. Die Presse wird auf 100 °C vorgeheizt. Die Probenpräparation
25 erfolgt in einer „Sandwich-Technik“ zwischen zwei gewebeverstärkte Folien aus Polytetrafluorethylen (Teflon™), die mit einem etwa 100 μ m dicken metallischen Rahmen auf Abstand gehalten werden. Etwa 2 g der im Knetter hergestellten Masse werden bei der Präparation in Mitte der unteren Folie plaziert. Die Probe wird für 5 Minuten bei 100 °C und einem Druck von 1 t temperiert. Anschließend wird die Probe bei
30 100 °C für 5 Minuten und einem Druck von 10 t gepreßt. Dies entspricht aufgrund der Geometrie der verwendeten Presse einem Druck von 200 bar. Die Presse wird

entlastet und die Probe wird in eine andere Presse zwecks Abkühlung überführt. Hierbei handelt es sich um eine wassergekühlte Presse der Fa. Robert Fuchs Hydraulische Maschinen und Werkzeuge. Während des Abkühlvorgangs über eine Zeit von 2 Minuten wird ein Druck von 50 bar angelegt. Im Anschluß kann die Probe ent-

5 nommen werden, um sie für weitere Untersuchungen einzusetzen.

Beispiel 13

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus 1,4- α -D-Polyglucan und einer weiteren Stärke

10

Der Versuch wird wie in Beispiel 7 beschrieben durchgeführt. Die Mischung besteht aus 27 g 1,4- α -D-Polyglucan, 15 g Wasser, 15 g Glycerin und 3 g Maisstärke (National Starch).

15

Die Entnahme erfolgt wie in Beispiel 7 beschrieben. Das Produkt kann direkt für die weitere Verarbeitung eingesetzt werden.

Beispiel 14

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus 1,4- α -D-Polyglucan und kompostierbaren bioabbaubaren Verbindungen

20

Der Versuch wird wie in Beispiel 7 beschrieben durchgeführt. Die Mischung besteht aus 27 g 1,4- α -D-Polyglucan, 15 g Wasser, 15 g Glycerin und 10 g Mater-Bi (Fa. Novamont), Typ ZF02U. Die Entnahme erfolgt wie in Beispiel 7 beschrieben. Die Masse ist leicht beige gefärbt. Das Produkt kann direkt für die weitere Verarbeitung

25 eingesetzt werden.

Beispiel 15

Herstellung einer Mischung aus 1,4- α -D-Polyglucan und Additiven zur weiteren Verarbeitung mittels eines Zweischnckenextruders

30

Es werden 1 kg Kartoffelstärke (Kartoffelmehl z.B. der Marke Toffena™ der Firma

Südstärke) und 0,25 kg 1,4- α -D-Polyglucan miteinander gemischt und manuell homogenisiert. (Der Einsatz eines Mixers (z.B. normales Küchengerät ist für die beschriebenen Mengen ausreichend) bietet sich an, wenn die Korngrößen der verwendeten Polymere stark voneinander abweichen.) Anschließend wird langsam ein Gemisch aus 300 g Glycerin und 1 g Glyoxal (40 %ige wäßrige Lösung) zugegeben. Währenddessen wird das Gemisch manuell geknetet. Nach beendeter Zugabe und zu Beginn des Knetvorgangs ist die Masse stark klebrig und es bilden sich größere Agglomerate. Im laufe der Homogenisierung wird die Masse zunehmend trockener und feinkörniger, was auf die Absorption der polaren Additive durch die Stärke und Amylose zurückzuführen ist. Die auf diese Weise hergestellte Mischung kann direkt zur weiteren Verarbeitung an einem Extruder verwendet werden.

Der natürliche Wasseranteil der Stärke ist ausreichend für die Plastifizierung.

15 Beispiel 16

Herstellung von Extrusionsfolien aus 1,4- α -D-Polyglucan mit Kartoffelstärke, Weichmacher und Vernetzen mittels eines Zweischneckenextruders

Dieser Versuch wird mit der in Beispiel 15 hergestellten Polymermischung gefahren. Der Versuch wird in einem Zweischneckenextruder durchgeführt (Haake Rheomex PTW 25/28p). Bei den verwendeten Schnecken handelt es sich um die Standardausführung der konischen Variante. Der Extruder ist mit vier variabel ansteuerbaren Heizelementen versehen. Die Verarbeitungstemperatur beträgt in allen Fällen 140 °C. Die Temperaturverläufe werden on-line mittels der handelsüblichen Software aufgezeichnet. Die Massetemperatur an der Düse ist im Durchschnitt zehn Grad Celsius über der Temperatur der Heizelemente. Die Drehzahl beträgt 25 Umdrehungen pro Minute. Der Austritt des Extrudates erfolgt durch eine sog. Breitschlitzdüse mit den Abmessungen 100 mm Breite und 0,2 mm Höhe (Höhenverstellbarkeit zwischen 0,2 mm und 1,0 mm).

30 Der Extruder wird stark überfüttert gefahren, d.h. am Einzug wird Substanz in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt. Über dem wird mittels eines Stempels die

permanente Zufuhr gewährleistet. Es ist darauf zu achten, daß der Stofftransport möglichst gleichmäßig erfolgt. Der Stempel besteht aus hochleistungsfähigem Kunststoff (wahlweise Holz), um den Metallabrieb eines entsprechenden Werkzeugs auszuschließen.

5 Nach einer Vorlaufzeit von ca. 10 Minuten tritt das Extrudat zunächst milchig trüb und beigefarben aus der Düse aus. Anfangs ist der extrudierte Film sehr flexibel. Nach kurzer Zeit erstarrt der Film an der Luft. Er wird durch ein nachgeschaltetes Transportband weiterbefördert. Es kann bei dem Vorhandensein von Fehlstellen zum Abbrechen des extrudierten Bands kommen. Der extrudierte Film ist im warmen
10 Zustand dehnbar, jedoch nimmt diese Eigenschaft mit dem Abkühlvorgang zusehends ab.

Die auf diese Weise erhaltenen Proben können einer weiteren Analytik, z.B. Ermittlung der Wasserbeständigkeit, mechanische Eigenschaften, ohne weitere Behandlung (Reinigung oder Veredelung) unterzogen werden.

15

Beispiel 17

Herstellung von Extrusionsfolien aus 1,4- α -D-Polyglucan mit Kartoffelstärke und Weichmacher mittels eines Zweischnckenextruders

20 Der Versuch wird wie in Beispiel 16 beschrieben durchgeführt. Die verwendete Mischung, die analog Beispiel 15 hergestellt wurde, besteht aus 1 kg Kartoffelstärke (Kartoffelmehl z.B. der Marke ToffenaTM der Firma Südstärke), 0,5 kg 1,4- α -D-Polyglucan (Amylose) und 500 g Glycerin.

25 Der Extruder wird unterfüttert gefahren, d.h. am Einzug wird die Mischung über einen Doppelschnckenendosierer (geeignet für Pulver und Granulat, Fa. Haake) langsam und gleichmäßig zudosiert.

Bei dem extrudierten Produkt handelt es sich um einen glatten transparenten Film. Der Film ist in geringem Maße bernsteinfarben gefärbt und zeigt eine ausgesprochene Flexibilität. Nach einer Strecke von ca. 1 m auf dem Transportband und der damit
30 einhergehenden Luftkühlung wird der Film auf einem entsprechenden Zusatzgerät (Walzenabzug mit integriertem Wickler, Fa. Haake) aufgewickelt. Der aufge-

wickelte Film läßt sich ohne zu zerbrechen zu einer planen Folie ausrollen. Weitere Untersuchungen können direkt an diesem Material durchgeführt werden.

Beispiel 18

- 5 Herstellung eines extrudierten zylindrischen Stranges aus 1,4- α -D-Polyglucan mit Erbsenstärke und einer Mischung aus Weichmachern und Vernetzen

Die in diesem Versuch verwendete Mischung wird in einem Knetaggregat vorbereitet. Das Volumen des Kneter beträgt etwa vier Liter. Das Knetaggregat wird auf 120
10 °C vorgeheizt (Dampfheizung). 0,8 kg Erbsenstärke und 0,2 kg 1,4- α -D-Polyglucan werden vorgelegt und 500 g Wasser wird portionsweise zugegeben. Die Zeitdauer bis zum Erreichen einer homogenen Masse beträgt ca. 20 Minuten. Anschließend werden 500 g Glycerin portionsweise zugegeben. Die Zeitdauer bis zum Erzielen einer Homogenität beträgt ebenfalls ca. 20 Minuten. Zum Schluß werden 100 g
15 Glyoxal (40 %ige wäßrige Lösung) in einem Guß zugegeben. Die Masse wird für weitere 5 bis 10 Minuten geknetet. In dieser Zeit quillt die Masse schlagartig an. Die Masse wird dem Knetaggregat entnommen, mechanisch zerkleinert.

Der Versuch wird wie in Beispiel 16 beschrieben durchgeführt. Im Unterschied wird jedoch anstelle der Breitschlitzdüse eine Rundschlitzdüse vorgeschaltet. Hierbei
20 handelt es sich um eine Metallvorrichtung, die eine zylindrische Öffnung aufweist und damit geeignet ist, einen Endlosstrang zu erzeugen. Der Durchmesser der Öffnung beträgt 0,5 mm. Die Temperatur am Einzug beträgt 90 °C. Die weiteren Heizelemente werden wie in Beispiel 12 mit 140°C betrieben. Der Extruder wird im überfüllten Zustand betrieben.

25 Der nach ca. 5 Minuten aus der konischen Düse tretende Strang ist bernsteinfarben bis dunkelbraun. Die Oberfläche ist angeraut und leicht trüb. An Bruchstellen des Strangs ist die Transparenz zu erkennen. Durch ein nach dem Transportband (Lufttrocknung) angeschlossene Granulieranlage kann der Strang in eine für die Weiterverarbeitung geeignete Form konditioniert werden.

Beispiel 19

Herstellung von Blasextrusionsfolien aus 1,4- α -D-Polyglucan Blendgemischen

- Ein Blendgemisch, vorliegend als Granulat, kann wie folgt auf einer Blasextrusionsanlage verarbeitet werden.
- Es ist zweckmäßig, die Anlage zunächst stationär mit Polypropylen (PP) und Niederdruckpolyethylen (LDPE) einzufahren und dann schrittweise die Temperatur auf maximal 160 °C herabzusenken. Bei laufender Maschine wird die 1,4- α -D-Polyglucanmischung als Granulat (Beispiel 7) oder als Pulver (Beispiel 15) zugefüttert. Dies wird durch eine volumetrische Dosiervorrichtung erreicht. Dabei wird ein reaktives Additiv, wie beispielsweise ein Reagenz zur Oberflächenmodifikation oder zur Vernetzung (z.B. Natriumpolyphosphat, Glyoxal etc.), zweckmäßigerweise parallel dazudosiert, um eine mögliche Beeinträchtigung der Thermoplastizität zu vermeiden. Der Vorlauf, der noch PP und LDPE enthält, wird verworfen.
- Das thermoplastische Granulat wird nach den bekannten Verfahren ('double bubble' oder 'injected bubble') verarbeitet. Der Streckvorgang wird durch ein gasförmiges Druckpolster, bevorzugt Luft, herbeigeführt, wobei das Streckverhältnis in Längs- und in Querrichtung im Bereich von 2 bis 4 liegt. Die Längsstreckung kann durch die Kraft des abziehenden Walzenpaares gezielt beeinflusst werden. Um die Dimensionsstabilität der Schlauchfolie zu verbessern, wird dem Extrudierschritt eine Thermofixierstrecke, mit heißer Luft als Wärmeträger, nachgeschaltet. Das Wickeln der biaxial gereckten Folien wird mit changierenden Wicklern durchgeführt.

Patentansprüche

- 5 1. Thermoplastische Mischung auf Basis von Biopolymeren erhältlich durch Be-
reitstellen und Mischen von
- (A) 100 Gewichtsteilen eines biokatalytisch erzeugten 1,4- α -Polyglucans,
10 (B) bis zu 400 Gewichtsteilen eines thermoplastisch verarbeitbaren von
(A) verschiedenen polymeren Materials,
(C) Wasser in einer Menge, die zur Plastifizierung der Mischung ausreicht,
(D) mindestens einen Weichmacher in einer Menge von 10 Gewichtsteilen
bis zur Hälfte der Summe der Gewichtsteile (A) und (B), und
15 (E) gegebenenfalls bis zu ((A)+(B)) Gewichtsteilen weiterer üblicher Zusät-
ze, wobei der Wassergehalt der Komponenten (A) und (B) rechnerisch
auf Null korrigiert wurde.
2. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1, wobei das biokatalytisch er-
zeugte 1,4- α -Polyglucan durch Biotransformation mit einer Glykosyltransfera-
20 se erhalten wird.
3. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 2, wobei das biokatalytisch er-
zeugte 1,4- α -Polyglucan durch Biotransformation mit Amylosucrasen erhalten
wird.
25
4. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 2, wobei biokatalytisch erzeugte
1,4- α -Polyglucan durch Biotransformation mit Phosphorylasen erhalten wird.
5. Thermoplastische Mischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden
30 Ansprüche, wobei sie durch Mischen bei Temperaturen im Bereich von >
60 °C bis 200 °C erhältlich ist.

6. Thermoplastische Mischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei sie durch Mischen unter Einwirkung von stark scherenden, Plastifizierungselemente aufweisenden Mischaggregaten erhältlich ist, wobei mit den Plastifizierungselementen Drehmomente im Bereich von 10 bis 100 Nm, vorzugsweise 20 bis 40 Nm, erzielbar sind.
7. Thermoplastische Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Wasser in einer Menge von einem Gewichtsteil bis zu Dreiviertel der Summe der Gewichtsteile (A) und (B) zugemischt ist.
8. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Mischung auf Basis von Biopolymeren, bei dem man
- (A) 100 Gewichtsteile eines biokatalytisch erzeugten 1,4- α -Polyglucans,
 - (B) bis zu 400 Gewichtsteile eines thermoplastisch verarbeitbaren von (A) verschiedenen polymeren Materials,
 - (C) Wasser in einer Menge, die zur Plastifizierung ausreicht,
 - (D) mindestens einen Weichmacher in einer Menge von 10 Gewichtsteilen bis zur Hälfte der Summe der Gewichtsteile (A) und (B), und
 - (E) gegebenenfalls bis zu ((A)+(B)) Gewichtsteilen weiterer üblicher Zusätze, wobei der Wassergehalt der Komponenten (A) und (B) rechnerisch auf Null korrigiert wurde,
- bereitstellt und miteinander vermischt und unter Einbringung von thermischer und mechanischer Energie, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur und gleichzeitiger Ausübung von Scherkräften, plastifiziert.
9. Granulat erhältlich aus der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 durch Extrusion und Pelletisierung.

10. Biologisch abbaubares Formteil oder Folie aufweisend die thermoplastische Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
- 5 11. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Formteilen oder Folien.
12. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörpern zur kontrollierten Freigabe von Wirkstoffen.
- 10 13. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörpern zur Herstellung von massiven Formkörpern, Hohlkörpern oder Kombinationen davon.
- 15 14. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Landwirtschaft.
- 15 15. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Lebensmittelanwendung.
- 20 16. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelumverpackung.
- 25 17. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelverpackung mit vollständigem Flächenkontakt zum Lebensmittel.
18. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Flach- oder tubularen Folien zur Verwendung als Lebensmittelhüllen für Wurst und Käse.

19. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von temporären Schutzfolien.
 20. Verwendung von biokatalytisch erzeugten 1,4- α -Polyglucan zur Herstellung einer thermoplastischen Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 5

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08L5/00 C08L101/00 //(C08L5/00.3:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 17 20 172 A (A. E. STALEY MANUFACTURING CO.) 3 June 1971 see page 2, line 4-11; claims 1,3,5,6; example 2	1-8, 10, 11, 15, 16, 19, 20
Y	---	12, 14
X	EP 0 709 030 A (HOECHST AG) 1 May 1996 cited in the application see column 4, line 14; example 1	1-6, 8, 10, 11, 13, 15-20
Y	---	12, 14
X	EP 0 599 535 A (CERESTAR HOLDING BV) 1 June 1994 cited in the application see page 4, line 28-29; claims 1,9,10	1-6, 8, 9
Y	---	12, 14
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 1998

Date of mailing of the international search report

08/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radke, M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 327 505 A (WARNER LAMBERT CO) 9 August 1989 see page 4, line 44 - page 5, line 4; claims 21,24 -----	12,14
A	DE 44 17 879 A (INST GENBIOLOGISCHE FORSCHUNG) 23 November 1995 see page 2, line 14-33; example 4 see page 13, line 25-34 -----	1-20
A	DE 44 20 223 C (INST GENBIOLOGISCHE FORSCHUNG) 4 May 1995 see page 3, line 47-49 -----	1-20
A	EP 0 733 647 A (AMINO UP CHEMICAL CO LTD) 25 September 1996 see the whole document -----	1-20
A	LEHNINGER, A. L.: "BIOCHEMISTRY" 1976 , WORTH PUBLISHERS , NEW YORK, NY XP002083919 see page 645-646 -----	2-4
A	MAHLER, H. R. AND CORDES, E. H.: "BIOLOGICAL CHEMISTRY" 1971 , HARPER & ROW , NEW YORK, NY XP002083920 see page 500-501 -----	2-4

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1720172	A	03-06-1971	BE 692498 A	12-07-1967
			FR 1605310 A	02-08-1974
			GB 1137290 A	
			NL 6700331 A	13-07-1967
			SE 336272 B	28-06-1971
EP 0709030	A	01-05-1996	DE 4438961 A	02-05-1996
			JP 8228666 A	10-09-1996
EP 0599535	A	01-06-1994	FI 935221 A	25-05-1994
			JP 6234882 A	23-08-1994
			NO 934232 A	25-05-1994
			US 5428150 A	27-06-1995
EP 0327505	A	09-08-1989	GB 2214918 A	13-09-1989
			AT 156166 T	15-08-1997
			AU 2887689 A	03-08-1989
			CA 1334224 A	31-01-1995
			CN 1036215 A, B	11-10-1989
			DE 68928209 D	04-09-1997
			DE 68928209 T	03-09-1998
			DK 36789 A	04-08-1989
			ES 2039315 T	16-01-1998
			FI 890406 A	04-08-1989
			GR 92300067 T	31-08-1992
			JP 2014228 A	18-01-1990
			JP 7057827 B	21-06-1995
			MX 172659 B	06-01-1994
			PH 25687 A	04-09-1991
			PT 89556 A, B	04-10-1989
			RU 2026321 C	09-01-1995
			US 5095054 A	10-03-1992
DE 4417879	A	23-11-1995	AU 2614195 A	05-12-1995
			CA 2190149 A	23-11-1995
			WO 9531553 A	23-11-1995
			EP 0759993 A	05-03-1997
			HU 76087 A	30-06-1997
			JP 10500297 T	13-01-1998

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4420223	C	04-05-1995	AU 696978 B	24-09-1998
			AU 2787895 A	04-01-1996
			CZ 9603603 A	16-04-1997
			WO 9533838 A	14-12-1995
			EP 0760856 A	12-03-1997
			HU 76348 A	28-08-1997
			JP 10504182 T	28-04-1998
<hr/>				
EP 0733647	A	25-09-1996	JP 8259602 A	08-10-1996
			FI 954926 A	25-09-1996
			US 5756318 A	26-05-1998
<hr/>				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08L5/00 C08L101/00 //(C08L5/00,3:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTÉ GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08L B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 17 20 172 A (A. E. STALEY MANUFACTURING CO.) 3. Juni 1971 siehe Seite 2, Zeile 4-11; Ansprüche 1,3,5,6; Beispiel 2	1-8,10, 11,15, 16,19,20
Y	---	12,14
X	EP 0 709 030 A (HOECHST AG) 1. Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 4, Zeile 14; Beispiel 1	1-6,8, 10,11, 13,15-20
Y	---	12,14
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. November 1998	08/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Radke, M
---	---

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 599 535 A (CERESTAR HOLDING BV) 1. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 28-29; Ansprüche 1,9,10	1-6,8,9
Y	---	12,14
Y	EP 0 327 505 A (WARNER LAMBERT CO) 9. August 1989 siehe Seite 4, Zeile 44 - Seite 5, Zeile 4; Ansprüche 21,24	12,14
A	---	
A	DE 44 17 879 A (INST GENBIOLOGISCHE FORSCHUNG) 23. November 1995 siehe Seite 2, Zeile 14-33; Beispiel 4 siehe Seite 13, Zeile 25-34	1-20
A	---	
A	DE 44 20 223 C (INST GENBIOLOGISCHE FORSCHUNG) 4. Mai 1995 siehe Seite 3, Zeile 47-49	1-20
A	---	
A	EP 0 733 647 A (AMINO UP CHEMICAL CO LTD) 25. September 1996 siehe das ganze Dokument	1-20
A	---	
A	LEHNINGER, A. L.: "BIOCHEMISTRY" 1976 , WORTH PUBLISHERS , NEW YORK, NY XP002083919 siehe Seite 645-646	2-4
A	---	
A	MAHLER, H. R. AND CORDES, E. H.: "BIOLOGICAL CHEMISTRY" 1971 , HARPER & ROW , NEW YORK, NY XP002083920 siehe Seite 500-501	2-4

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1720172	A	03-06-1971	BE 692498 A	12-07-1967
			FR 1605310 A	02-08-1974
			GB 1137290 A	
			NL 6700331 A	13-07-1967
			SE 336272 B	28-06-1971
EP 0709030	A	01-05-1996	DE 4438961 A	02-05-1996
			JP 8228666 A	10-09-1996
EP 0599535	A	01-06-1994	FI 935221 A	25-05-1994
			JP 6234882 A	23-08-1994
			NO 934232 A	25-05-1994
			US 5428150 A	27-06-1995
EP 0327505	A	09-08-1989	GB 2214918 A	13-09-1989
			AT 156166 T	15-08-1997
			AU 2887689 A	03-08-1989
			CA 1334224 A	31-01-1995
			CN 1036215 A, B	11-10-1989
			DE 68928209 D	04-09-1997
			DE 68928209 T	03-09-1998
			DK 36789 A	04-08-1989
			ES 2039315 T	16-01-1998
			FI 890406 A	04-08-1989
			GR 92300067 T	31-08-1992
			JP 2014228 A	18-01-1990
			JP 7057827 B	21-06-1995
			MX 172659 B	06-01-1994
			PH 25687 A	04-09-1991
			PT 89556 A, B	04-10-1989
			RU 2026321 C	09-01-1995
			US 5095054 A	10-03-1992
DE 4417879	A	23-11-1995	AU 2614195 A	05-12-1995
			CA 2190149 A	23-11-1995
			WO 9531553 A	23-11-1995
			EP 0759993 A	05-03-1997
			HU 76087 A	30-06-1997
			JP 10500297 T	13-01-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4420223 C	04-05-1995	AU 696978 B	24-09-1998
		AU 2787895 A	04-01-1996
		CZ 9603603 A	16-04-1997
		WO 9533838 A	14-12-1995
		EP 0760856 A	12-03-1997
		HU 76348 A	28-08-1997
		JP 10504182 T	28-04-1998
EP 0733647 A	25-09-1996	JP 8259602 A	08-10-1996
		FI 954926 A	25-09-1996
		US 5756318 A	26-05-1998